

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-307974

(43) 公開日 平成5年(1993)11月19日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-136134

(22) 出願日 平成4年(1992)4月28日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地

(72) 発明者 吉田 浩明

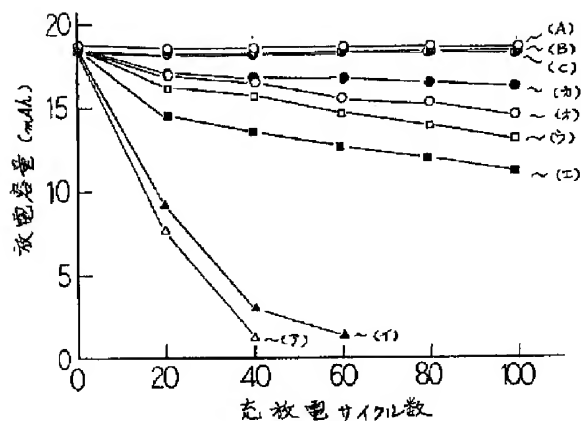
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 充放電サイクルの進行にともなう放電容量の低下が少ない有機電解液二次電池を得る。

【構成】 リチウムイオンを吸蔵放出する物質からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料を負極として備えた有機電解液二次電池において、スルホラン(S)とエチレンカーボネイト(EC)との混合溶媒を電解液溶媒として用いた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵放出する物質からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料を負極として備えた有機電解液二次電池において、スルホラン(S)とエチレンカーボネイト(EC)との混合溶媒を電解液溶媒として用いたことを特徴とする有機電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子機器の駆動用電源、メモリ保持電源あるいは電気自動車用電源としての高エネルギー密度でかつ高い安全性を有する有機電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 電子機器の急激なる小形軽量化にともない、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度で、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発への要求が高まっている。さらに、近年の環境問題への関心の高まりとともに電気自動車が目玉を集めつつあり、その電源である電池に対しても小形で軽量かつ高エネルギー密度で、更に高温下（温度85℃）での繰り返し充放電が可能な二次電池の開発への要求が高まっている。これら要求を満たす二次電池として、有機電解液二次電池が最も有望である。

【0003】 有機電解液二次電池の正極活物質には、二硫化チタンをはじめとしてリチウムコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガン酸化物、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものが検討されている。なかでも、リチウムコバルト複合酸化物(Li_xCoO₂)およびスピネル型リチウムマンガン酸化物(Li_xMn₂O₄)は、4V(Li/Li⁺)以上のきわめて貴な電位で充放電を行うため、正極として用いることで高い放電電圧を有する電池が実現できる。

【0004】 有機電解液二次電池の負極活物質は、金属リチウムをはじめとしてリチウムの吸蔵・放出が可能なLi-A1合金や炭素材料など種々のものが検討されているが、なかでも炭素材料は、安全性が高くかつサイクル寿命の長い電池が得られるという利点がある。

【0005】 しかし、正極にリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)、スピネル型リチウムマンガン酸化物(Li_xMn₂O₄)などを用い、負極に炭素材料を用いた電池は、高温（温度85℃）下での充放電サイクルの進行にともなって放電容量が急激に低下するという問題があった。例えば、プロピレンカーボネイト(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)との混合溶媒に過塩素酸リチウム(LiClO₄)を溶解した電解液を用いたコイン電池は、充放電を繰り返すと放電容量が急激に減少した。これは、正極によって、電解液が酸化分解されたことに起因するものと考えられる。

【0006】 最近、このような高電圧の電池系において

実用可能な耐酸化性能に優れた有機電解液として、プロピレンカーボネイト(PC)とジエチルカーボネイト(DEC)との混合溶媒を用いると、前記の放電容量の低下が抑制されることが報告された（第32回電池討論会要旨集 p.31 (1991)）。

【0007】 しかし、我々が上記電解液について検討した結果、上記有機溶媒の電気化学的安定性が依然不十分であることがわかった。

【0008】 そこで、電解液の電気化学的安定性をさらに向上した電解液の開発が求められていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出する物質からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料を負極として備えた有機電解液二次電池において、スルホラン(S)とエチレンカーボネイト(EC)との混合溶媒を用いることによって、上記問題点を解決しようとするものである。

【0010】

【作用】 本発明の有機電解液二次電池は、従来の有機電解液二次電池に比較して高温下で充放電サイクルを繰り返した場合の放電容量の保持特性が優れているという作用がある。これは、本発明の有機電解液二次電池に用いた新しい有機溶媒によって、電解液の分解が抑制されたことに起因するものと考えられる。

【0011】

【実施例】 以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0012】 まず、正極活物質のリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)をつぎのように合成した。塩基性炭酸コバルトを温度650℃で24時間、空气中で熱分解して四三酸化コバルト(Co₃O₄)を合成した。炭酸リチウムとこの四三酸化コバルトとをリチウム：コバルト原子比が1：1になるように混合して温度700℃で16時間、空气中で熱分解した。

【0013】 そして、正極板を次のように試作した。前記の方法で得られたリチウムコバルト複合酸化物82重量部に対してポリフッ化ビニリデン6.5重量部、グラファイト（ロンザ製SF66）10重量部、ケッチェンブラック1.5重量部および溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン（線径0.1mm）に均一に塗布し、温度85℃で10時間熱風乾燥、次いで温度250℃で30分焼き付けした後、直径16mmの円板に打ち抜いてリチウムコバルト複合酸化物電極を試作した。この電極の理論容量は、活物質(LiCoO₂)1モル当り、0.5モルのリチウムが吸蔵・放出されるとすると、約18mAhである。

【0014】 負極板は、次のように試作した。炭素粉末（熱分解炭素）92重量部に対してポリフッ化ビニリデン8重量部および溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン

を適量添加してよく混練し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを100メッシュのSUS304金網（線径0.1mm）に均一に塗布し、温度85℃で10時間熱風乾燥、次いで温度250℃で30分焼き付けした後、直径16mmの円板に打ち抜いて負極板を試作した。この電極の充放電容量は、約18mAhである。

【0015】また、電解液にはスルホラン（以下ではSと表記する）とエチレンカーボネイト（以下ではECと表記する）との混合溶媒（体積比で1:3, 1:2, 1:1）に、1モル/lの過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）を溶解させた3種の有機電解液（以下では LiClO_4 (1M)/S+EC(1:3), S+EC(1:2), S+EC(1:1)と表記する）を用いた。これらの電解液は、前記の正、負極板およびセパレーターに合計約160マイクロリッターだけ注液して用いた。本発明の有機電解液二次電池をそれぞれ（A）、（B）および（C）と呼ぶ。また、比較のために従来の電解液である LiClO_4 (1M)/PC+DME(1:1), LiClO_4 (1M)/PC+DEC(1:1), LiClO_4 (1M)/PC+EC(1:1), LiClO_4 (1M)/S+PC(1:1), LiClO_4 (1M)/EC, LiClO_4 (1M)/Sを用いた以外は、本発明の有機電解液電池（A）と同様の構成とした従来の電池を作製した。比較電池をそれぞれ（ア）、（イ）、（ウ）、（エ）、（オ）および（カ）と呼ぶ。

【0016】図1は、電池の縦断面図である。この図において1は、ステンレス-アルミクラッド鋼板をプレスによって打ち抜き加工した正極端子を兼ねるケース、2は同種の材料を打ち抜き加工した負極端子を兼ねる封口板であり、その内壁には負極3が当接されている。5は有機電解液を含浸したポリプロピレンからなるセパレーター、6は正極であり正極端子を兼ねるケース1の開

口端部を内方へかしめ、ガasket 4を介して負極端子を兼ねる封口板2の内周を締め付けることにより密閉封口している。

【0017】次に、これらの電池を2.0mAの定電流で、端子電圧が4.1Vに至るまで充電して、つづいて、同じく2.0mAの定電流で、端子電圧が2.7Vに達するまで放電する充放電サイクル寿命試験（温度85℃）にかけた。

【0018】サイクル試験の結果を、図2に示す。本発明の電池（A）、（B）および（C）は、充放電サイクル数が100回に至るまで放電容量の著しい低下がみられない。しかし、比較のための従来の電池（ア）、（イ）、（ウ）、（エ）および（オ）は、充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下が著しい。また、比較電

池（カ）は放電容量の低下は少ないものの放電容量が小さい。

【0019】このように、電解液溶媒にSとECとの混合溶媒を用いた本発明の有機電解液二次電池は従来の有機電解液二次電池と比較して、充放電サイクルを繰り返した場合の放電容量の保持特性が著しく向上した。

【0020】なお、上記実施例では正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用いる場合を説明したが、二硫化チタンをはじめとして二酸化マンガン、スピネル型リチウムマンガン酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ）、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものを用いることができる。

【0021】上記実施例では、2成分溶媒系において溶媒中のSの含有量が25, 33および50vol%とした場合を説明したが、Sの含有量が約10vol%～約80vol%の範囲であれば、同様な結果が得られる。このような有機溶媒に溶解される支持電解質の種類や濃度も基本的に限定されるものではない。たとえば、 LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 などの1種以上を、濃度0.5～2モル/l程度の範囲で用いることができる。

【0022】さらに、上記実施例ではS+EC混合溶媒を用いる例を示したが電気化学的に安定な溶媒を混合して使用することができる。例としては、トルエン、ベンゼンなどがあげられる。

【0023】なお、前記の実施例に係る電池はいずれもコイン形電池であるが、円筒形、角形またはペーパー形電池に本発明を適用しても同様の効果が得られる。

【0024】

【発明の効果】以上のごとく、本発明の有機電解液二次電池は、充放電サイクルの進行にともなう放電容量の低下が少ない。

【図面の簡単な説明】

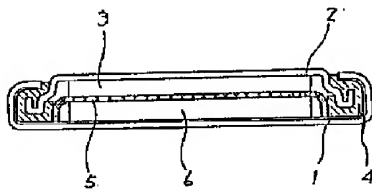
【図1】非水電解質二次電池の一例であるボタン電池の内部構造を示した図。

【図2】試験電池のサイクルと放電容量を示した図。

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 負極
- 4 ガasket
- 5 セパレーター
- 6 正極

【図1】



【図2】

